



DEUTSCHES  
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 37 36 341.7  
22 Anmeldetag: 27. 10. 87  
43 Offenlegungstag: 11. 5. 89

51 Int. Cl. 4:  
C30B 15/34  
C 30 B 15/06  
H 01 L 21/208  
H 01 L 31/18  
H 01 L 31/06

DE 3736341 A1

B1

71 Anmelder:

Siemens AG, 1000 Berlin und 8000 München, DE

72 Erfinder:

Hoyler, Gerhard, Dipl.-Phys., 8000 München, DE;  
Grabmaier, Josef, Dr.rer.nat., 8137 Berg, DE;  
Falckenberg, Richard, Dr.rer.nat., 8952 Wald, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

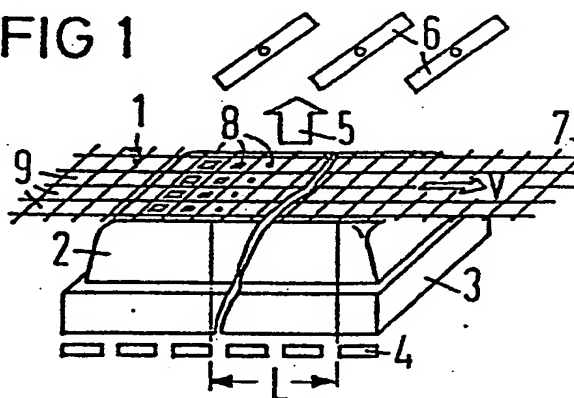
DE 30 10 557 C2  
DE 28 50 805 C2  
DE 33 02 934 A1  
DE 32 09 548 A1  
US 41 74 234  
EP 1 70 119 A1

DE-Firmenschrift: FALCKENBERG, R.,  
GRABMAIER, J.G.: Siemens Forsch.-u. Entwickl.-Ber.,  
Bd.15, 1986, Nr.4, S.163-170;  
NL-Z: HOYLER, G., et al.: Journal of Crystal  
Growth 79, 1986, S.572-577;

54 Verfahren zum Herstellen von bandförmigen Siliziumkristallen durch horizontales Ziehen aus der Schmelze

Um dünne Siliziumbänder (kleiner  $300\text{ }\mu\text{m}$  Dicke) mit ebener Oberfläche durch horizontales Ziehen (v) aus der Siliziumschmelze (2) herzustellen, wird ein netzartiger Trägerkörper (1) für die Beschichtung verwendet, der aus einem gegenüber der Siliziumschmelze (2) resistenten Material mit einem höheren Emissionskoeffizienten besteht. Die lichte Maschenweite  $k$  des, vorzugsweise aus einem Karbonfasernetz bestehenden Trägerkörpers beträgt in Anpassung an die Schichtdicke  $d$  des zu ziehenden Bandes (7) von kleiner  $300\text{ }\mu\text{m}$  bei einem in der Siliziumschmelze (2) herrschenden Temperaturgradienten  $G_L$  von kleiner  $25\text{ K/cm}$  kleiner  $2,0\text{ mm}$ . Gemäß einem Ausführungsbeispiel wird bei einer Schichtdicke von  $300\text{ }\mu\text{m}$  des Siliziumbandes (7) und einem Temperaturgradienten von  $15\text{ K/cm}$  in der Siliziumschmelze (2) ein Karbonfasernetz (1) mit einer lichten Maschenweite  $k$  von  $1,3\text{ mm}$  verwendet und eine Welligkeit von kleiner  $10\text{ }\mu\text{m}$  erhalten. Das Verfahren dient der kontinuierlichen Herstellung von Siliziumbändern (7) für Solarzellen.

FIG 1



DE 3736341 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von bandförmigen Siliziumkristallen durch horizontales Ziehen aus einer Siliziumschmelze, bei dem als Trägerkörper und Kristallisationskeimbildner ein gegenüber der Siliziumschmelze resistenter und einen höheren Emissionsfaktor aufweisender Trägerkörper aus einem netzartigen Fadengewebe verwendet wird, welches tangierend über die in einer Wanne befindliche Siliziumschmelze in horizontaler Richtung  $v$  gezogen und mit Silizium beschichtet wird.

Dieser, als horizontales S-Web-Verfahren (= horizontal supported web = HSW-Technik) bekannte Ziehprozeß für Siliziumbänder arbeitet wegen seiner hohen Ziehgeschwindigkeit (ungefähr 1 m/min) und seines geringen Materialverbrauchs (Dicke der Bänder kleiner 300  $\mu\text{m}$ ) sehr kostengünstig und ist ausführlich beschrieben in einem Bericht von G. Hoyler im Journal of Crystal Growth 79 (1986), Seiten 572 bis 577, sowie in der europäischen Patentanmeldung 01 70 119.

Aus Fig. 1 soll nachfolgend das Prinzip dieser Technik kurz erläutert werden:

Ein in Ziehrichtung  $v$  laufendes Karbonfasernetz 1 wird tangential über die Oberfläche einer Siliziumschmelze 2 gezogen, die sich in einer Quarzwanne 3 befindet. Diese Wanne 3 ist so dimensioniert, daß ihre Länge mindestens so groß ist wie die Kontaktlänge  $L = v \cdot t$  ( $v$  = Ziehgeschwindigkeit,  $t$  = Verweildauer). Die Siliziumschmelze 2 wird durch im Bodenbereich der Wanne 3 befindliche Heizer 4 auf Schmelztemperatur gehalten, wobei Strahlungsverluste (siehe Pfeil 5) durch gegebenenfalls Abdeckungen und Reflektoren 6 ausgeglichen werden. Das fertige Siliziumband ist mit dem Bezugszeichen 7 bezeichnet. Die Markierungen 8 zeigen den Beginn der Kristallisation in den Maschen 9 mit der lichten Weite  $k$  des Netzes 1 an. Die Netzfäden wirken infolge ihres hohen Emissionskoeffizienten als Wärmesenke und initiieren bei geeignetem Temperaturgradienten  $G_L$  in der Schmelze die Kristallisation. Die Erstarrung beginnt an Stellen der Schmelze, die unmittelbar von Netzfäden berührt werden und breitet sich von dort horizontal und vertikal aus. Mit fortschreitender horizontaler Ausbreitung kommt als weitere Wärmesenke die kristallisierte Siliziumoberfläche hinzu, deren Emission ebenfalls höher als die der Schmelze ist. Die Zusammensetzung der Erstarrungsgeschwindigkeit aus einer horizontalen und einer vertikalen Komponente führt dazu, daß das beschichtete Siliziumband auf der dem Karbonfadennetz abgewandten Seite eine Welligkeit  $W$  (sogenannte Muldenstruktur) aufweist, deren Periodizität der des Netzmusters entspricht. Die an der Netzunterseite entstehende Siliziumschicht wächst nicht gleichmäßig in die Tiefe, sondern wird unter den Fäden dicker als an den von Fäden nicht abgedeckten Stellen der Schmelzoberfläche. Es wurde festgestellt, daß die Welligkeit oder Muldenstruktur um so ausgeprägter ist, je dünner die auf den Trägerkörper 1 aufgeschmolzene und kristallisierte Siliziumschicht (7) ist.

Die Welligkeit bzw. Muldenstruktur macht sich störend bemerkbar, wenn die Siliziumbänder 7 für Solarzellen weiterverarbeitet werden sollen, insbesondere wenn Kontakte aufgebracht werden müssen.

Aufgabe der Erfindung ist daher, ein Verfahren zum Siliziumbandziehen nach der sogenannten horizontalen Supported Web Technik anzugeben, welches dünne Siliziumbänder mit möglichst ebenen Oberflächen erzeugt.

Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren der ein-

gangs genannten Art dadurch gelöst, daß ein Fadengewebe verwendet wird, dessen lichte Maschenweite  $k$  in Anpassung an die Schichtdicke  $d$  des zu ziehenden Siliziumbandes von maximal 300  $\mu\text{m}$  bei einem in der Siliziumschmelze herrschenden Temperaturgradienten  $G_L$  von kleiner 25 K/cm auf kleiner 2,0 mm eingestellt ist. Vorzugsweise wird ein Fadengewebe aus Graphit- oder graphitierten Quarzglasfäden (bei der Beschreibung der Fig. 1 als Karbonfasernetz 1 bezeichnet) verwendet.

Weitere Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Folgende Überlegungen haben zu der Erfindung geführt:

Die Entstehung und Höhe der Welligkeit  $W$ , wobei diese als Differenz zwischen der jeweils dicksten und dünnsten Stelle des Siliziumbandes innerhalb einer Maschenweite  $k$  definiert wird, ist abhängig vom Netzmuster, dem Temperaturgradienten in der Schmelze und der Siliziumschichtdicke. Der Einfluß der Fadenstärke ist gering.

Die Welligkeit nimmt mit wachsender Schichtdicke ab (weil dicke Schichten langsamer als dünne Schichten wachsen). Schichtdicken größer als 300  $\mu\text{m}$  sind aber für kostengünstige Solarzellen uninteressant.

Der Temperaturgradient  $G_L$  in der Schmelze ist von wesentlichem Einfluß auf die Schnelligkeit des Wachstums. Je größer der Gradient, desto mehr Wärme wird dem zu beschichtenden Band zugeführt. Entsprechend verlangsamt sich das Wachstum. Um ein kontinuierliches kostengünstiges Ziehen von Siliziumbändern zu gewährleisten, muß eine Ziehgeschwindigkeit von mindestens 1 m/min. eingehalten werden. Das bedeutet, daß der Temperaturgradient möglichst klein sein muß.

Die Abhängigkeit der Welligkeit  $W$  von der mittleren Dicke  $d$  des Siliziumbandes ist in Fig. 2 schematisch dargestellt. Kennzeichnet man das Karbonfasernetz durch die lichte Maschenweite  $k$ , so zeigt die Fig. 2  $W = W(d)$  mit  $k$  als Parameter. Wie aus dem Kurvenverlauf zu entnehmen ist, durchläuft  $W$  sowohl bei  $k = 1$  mm, als auch  $k = 2$  mm ein Maximum und fällt dann zu größeren Dicken  $d$  hin ab. Die Maxima verschieben sich mit abnehmender Maschenweite  $k$  zu kleineren Dicken  $d$  und Welligkeiten.

Fig. 3 zeigt die Welligkeit  $W$  als Funktion der Maschenweite  $k$  für eine mittlere Siliziumbanddicke  $d = 300$   $\mu\text{m}$  und einem Temperaturgradienten in der Schmelze von  $G_L = 15$  K/cm. Aus dieser Geraden ist ersichtlich, daß die Welligkeit mit abnehmender Maschenweite  $k$  zurückgeht und einen Wert von kleiner 10  $\mu\text{m}$  bei einer lichten Maschenweite von kleiner 1,3 mm erreicht. Wie aus den Meßpunkten 1, 2, 3 erkenntlich ist, wurden drei Netzmuster geprüft:

Netzmuster 1  $k = 1,7$  mm

Netzmuster 2  $k = 2,28$  mm

Netzmuster 3  $k = 4,2$  mm

Neben der lichten Maschenweite  $k$  spielt die Ebenheit des verwendeten Fadengewebes (Karbonfasernetz) eine erhebliche Rolle. Eine Dreherbindung, die in Kettfadenrichtung (Längsrichtung) zur Gewebestabilisierung verwendet werden kann, hat Verdickungen an den Kreuzungspunkten des Gewebes zur Folge; dies führt zu einer Erhöhung der Welligkeit. Gemäß einem Ausführungsbeispiel nach der Lehre der Erfindung wird deshalb ein Fadengewebe ohne Dreherbindung, also mit einfacher Leinenbindung der Kett- und Schußfäden (= Längs- und Quersfäden) verwendet; die zur Netzstabi-

sierung erforderliche Dreherbindung wird auf die Netzhänder beschränkt, an denen beim Bandziehen kein Kontakt mit der Siliziumschmelze besteht.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von bandförmigen Siliziumkristallen (7) durch horizontales Ziehen aus einer Siliziumschmelze (2), bei dem als Trägerkörper (1) und Kristallisationskeimbildner (8) ein gegenüber der Siliziumschmelze (2) resistenter und einen höheren Emissionsfaktor aufweisender Trägerkörper (1) aus einem netzartigen Fadengewebe verwendet wird, welches tangierend über die in einer Wanne (3) befindliche Siliziumschmelze (2) in horizontaler Richtung ( $v$ ) gezogen und mit Silizium beschichtet wird, dadurch gekennzeichnet, daß ein Fadengewebe (1) verwendet wird, dessen lichte Maschenweite  $k$  in Anpassung an die Schichtdicke  $d$  des zu ziehenden Siliziumbandes (7) von maximal 300  $\mu\text{m}$  bei einem in der Siliziumschmelze (2) herrschenden Temperaturgradienten  $G_L$  von kleiner 25 K/cm auf kleiner 2,0 mm eingestellt ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Fadengewebe (1) aus Graphit- oder graphitierten Quarzglasfäden verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Fadengewebe (1) mit einer lichten Maschenweite  $k$  von 1,7 mm verwendet wird und in der Siliziumschmelze (2) ein Temperaturgradient  $G_L$  von 15 K/cm aufrechterhalten wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Fadengewebe (1) mit einer lichten Maschenweite  $k$  von 1,3 mm verwendet wird und in der Siliziumschmelze (2) ein Temperaturgradient  $G_L$  von 15 K/cm aufrechterhalten wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Fadengewebe (1) verwendet wird, dessen Längs- (Kett) und Quersfäden (Schußfäden) an ihren Kreuzungspunkten in einfacher Leinenbindung zueinander angeordnet sind.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Fadengewebe (1) verwendet wird, dessen äußere, von der Schmelze (2) nicht benetzte Ränder zur Stabilisierung in Längsrichtung (Kettfadenrichtung) an den Kreuzungspunkten von Längs- und Quersfäden eine in Längsfadenrichtung verlaufende Dreherbindung aufweisen.
7. Verwendung der nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 hergestellten bandförmigen Siliziumkristalle (7) für Halbleiterbauelemente, insbesondere Solarzellen.

3736341

Nummer:

37 36 341

Int. Cl.:

C 30 B 15/34

Anmeldetag:

27. Oktober 1987

Offenlegungstag:

11. Mai 1989

1/1

7\*

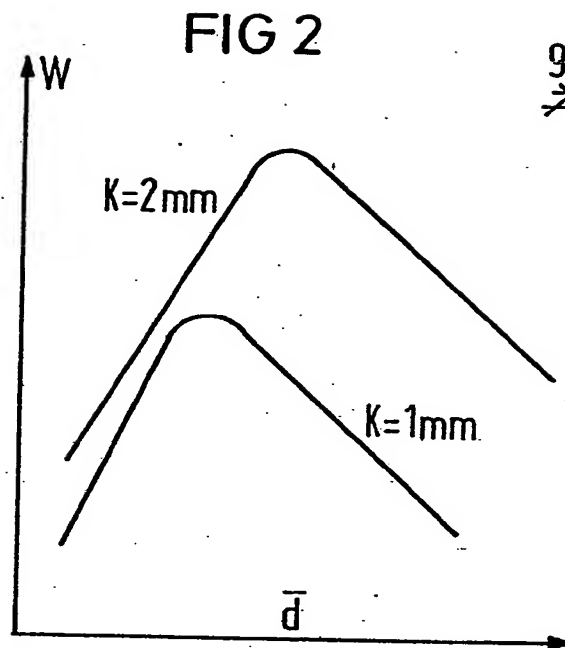


FIG 1

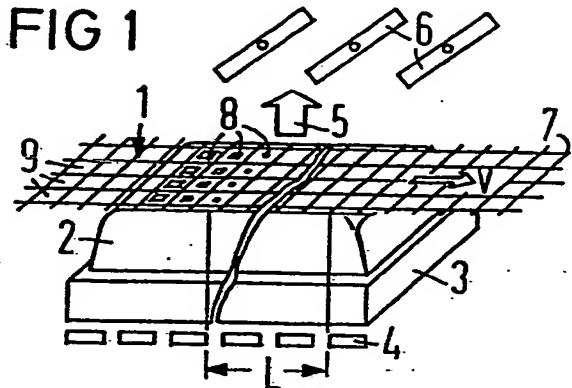


FIG 3

